

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000248397
PUBLICATION DATE : 12-09-00

APPLICATION DATE : 26-02-99
APPLICATION NUMBER : 11050871

APPLICANT : ELECTROPLATING ENG OF JAPAN CO;

INVENTOR : KURIHARA MIKA;

INT.CL. : C25D 3/38 C25D 7/12

TITLE : COPPER SULFATE PLATING SOLUTION AND ELECTROLYTIC PLATING METHOD
USING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a copper sulfate plating soln., capable of perfectly
burying the insides of the gaps and moreover capable executing copper plating treatment
high in uniformity to the surface to be plated of a wafer having gaps of the level of sub
 μm .

SOLUTION: This soln. contains 80 to 140 g/l copper sulfate as copper sulfate
pentahydrate, 180 to 250 g/l sulfuric acid, 20 to 90 mg/l chlorine, 0.05 to 20 g/l polymer
surfactant suppressing electrodeposition reaction, 1 to 20 mg/l sulfur saturated organic
compd. promoting the electrodeposition rate and 0.1 to 20 mg/l organic dyestuff compd.
controlling the levelling of copper plating.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-248397

(P2000-248397A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム(参考)
C 2 5 D 3/38	1 0 1	C 2 5 D 3/38	4 K 0 2 3
7/12		7/12	4 K 0 2 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-50871

(22) 出願日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(71) 出願人 000228165

日本エレクトロブレイティング・エンジニアーズ株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72) 発明者 栗原 実果

神奈川県秦野市尾尻329-1 ハイツイゆう102

Fターム(参考) 4K023 AA19 BA06 CA01 CB08 CB29

CB32 CB33 DA06 DA07

4K024 AA09 BB12 CA01 CA02 CA06

GA16

(54) 【発明の名称】 硫酸銅めっき液及びそれを用いた電解めっき方法

(57) 【要約】

【課題】 サブ μ mレベルの間隙を有するウェーハの被めっき表面に対して、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるとともに均一性の高い銅めっき処理ができる硫酸銅めっき液を提供することを目的とする。

【解決手段】 硫酸銅を硫酸銅五水和物として80～140g/lと、硫酸を180～250g/lと、塩素を20～90mg/lと、電析反応を抑制する高分子界面活性剤を0.05～20g/lと、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物を1～20mg/lと、銅めっきのレベリングを制御する有機染料化合物を0.1～20mg/lとを含有するものである硫酸銅めっき液とした。

抑制する役割を果たす。特に、極小間隙を形成する表面側のエッジ部分にはめっき電流の集中が生じやすくめっき電着が進行しやすい。しかし、この高分子界面活性剤の吸着によって、そのようなエッジ部分の過剰なめっき電着は抑制される。一方、極小間隙内部には、この高分子界面活性剤があまり吸着しないため、電析反応は進行しやすい状態が確保されることになる。

【0010】次に、電析速度を促進する硫黄系有機化合物は、被めっき表面における銅の電着速度を促進する役割を果たすものである。この硫黄系有機化合物は、先の高分子界面活性剤に比べ分子量的にも比較的小さいものなので、極小間隙の内部にもスムーズに進入し、間隙内部における銅めっき電着速度を促進することになる。

【0011】さらに、銅めっきのレベリングを制御する有機染料化合物は、めっき処理の開始時、即ち、めっき電着初期時にはあまり影響はしないものの、ある程度の銅電着が進行した後には、被めっき表面の形状に関わらず、均一に銅のめっき電着を進行させる役割を果たす。これによって、最終的に仕上げられる銅めっきはレベリングの高いものとなる。

【0012】上記した本発明の硫酸銅めっき液により、極小間隙を有するウェーハの被めっき表面では、次のような、銅めっき電着が進行するものと、本発明者らは推測している。本発明の硫酸銅めっき液によると、銅の電着が進行しづらい極小間隙内部に、硫黄系有機化合物が極小間隙内に進入し、極小間隙内部の被めっき表面の電着速度を促進する。一方、銅めっき電着が進行しやすい極小間隙内部以外の部分、即ち、極小間隙を形成する表面側のエッジ部分やめっき液が常に流動して接触しているようなウェーハの被めっき表面には、優先的に電析反応を抑制する高分子界面活性剤が吸着し、電析反応が抑制され、銅のめっき電着は進行しづらくなる。この結果、めっき初期時における銅の電着は、極小間隙内部ではそれ以外の部分に比較して優先的に進行することになる。

【0013】そして、ある程度の電着が被めっき表面で進行すると、有機染料化合物の働きにより、被めっき面の形状に関わらず、均一的な銅電着が進行し、極小間隙内部は完全に銅めっきで埋め込まれ、そして、それ以外の部分と同じめっき性状が実現できることになる。

【0014】上記するような均一性の優れた銅めっき処理を実現するためには、本発明の硫酸銅めっき液は、次の組成範囲であることが好ましい。まず、硫酸銅は、硫酸銅五水和物として80～140 g/lの範囲であることが好ましい。硫酸銅が80 g/l未満となる被めっき表面への銅イオン供給が不足し均一電着性が悪くなり、140 g/lを越えると銅の沈殿物が発生しやすくなるからである。硫酸は、180～250 g/lの範囲であることが好ましい。硫酸が180 g/l未満であると電流効率が悪くなり、250 g/lを越えるとヤケめっき

状態となるからである。塩素は、20～90 mg/lの範囲が好ましい。塩酸が20 mg/l未満になると均一な電着ができなくなり、90 mg/lを越えると塩化銅の沈殿物を発生しやすくなるからである。

【0015】そして、電析反応を抑制する高分子界面活性剤は0.05～20 g/lの範囲であることが好ましい。高分子界面活性剤の濃度は、0.05 g/l未満であると電析反応を抑制することができなくなり、20 g/lを越えると電析反応を過剰に抑制してしまい、均一な銅の電着が実現できなくなるからである。さらに、このような高分子界面活性剤は、分子量(重量平均分子量 Mw)が100～5000のものをを用いることが好ましい。分子量が100未満のものであると電析反応を抑制する能力が小さくなり効果的でなく、分子量5000を越えるものであると吸着が不均一となるからである。

【0016】このような高分子界面活性剤としては、1、3-ジオキソラン重合体、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレンプロパノール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール誘導体、オキシアルキレンポリマー及び、酸化エチレンと酸化プロピレンとの共重合体のいずれか一種又は2種以上を用いることが好ましい。さらに、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物は、1～20 mg/lであることが好ましい。この硫黄系飽和有機化合物が、1 mg/l未満であると被めっき表面の極小間隙内部での電着速度を促進することができなくなり、20 mg/lを越えると極小間隙内部以外にも影響してしまい、均一な銅の電着が実現できなくなるからである。この硫黄系飽和有機化合物としては、ジチオビス-アルカン-スルホン酸又はその塩を用いることが好ましく、具体的には、4、4-ジチオビス-ブタン-スルホン酸、3、3-ジチオビス-プロパン-スルホン酸、2、2-ジチオビス-エタン-スルホン酸、又はそれらの塩のいずれか一種又は二種以上を用いることができる。これらは、銅の電析速度を促進する機能に非常に優れているからである。

【0017】そしてさらに、銅めっきのレベリングを制御する有機染料化合物は、0.1～20 mg/lの範囲であることが好ましい。0.1 mg/l未満であるとレベリング機能が十分に発揮されず最終的なめっき外観は悪くなり、20 mg/lを越えると間隙内部のめっき埋め込み性が悪くなるからである。

【0018】この有機染料化合物としては、サフラニン、チオフラビン、Dye 300、Dye 1556、Dye 3100、Absorber Dye AD1、Cy5のいずれか一種又は二種以上を用いることが好ましい。サフラニン及びチオフラビンは、塩基性染料である。Dye 300は、Quinolinium、2-メチル-4-[(3-メチル-2(3水素)-ベンゾオキサゾリイリデン)メチル]-1-[3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]-、ジイオウドの構造を有する染料

である。Dye 1556は、Quinolinium、1-エチル-2-[(3-(2-ヒドロキシエチル)-5-メゾキシ-2(3水素)-ベンゾオキサゾリイリデン)メチル]-6-メゾキシ、イオウの構造を有する染料である。Dye 3100は、ベンゾチアゾーム、2-[(1,2-ジメチル-4(1水素)-ピリジンイリデン)メチル]-3-メチル、イオウの構造を有する染料である。Absorber Dye ADIは、3H-Indolium、2-[7-[1,3-ジヒドロ-3,3-ジメチル-5-サルフォ-1-(2-サルフォエチル)-2水素-インドル-2-イリデン]-4-メチル-1,3,5-ヘプタトリエチル]-3,3ジメチル-5-サルフォ-1-(2-サルフォエチル)-、インナー塩、又は、2-[3-[1-[6-[(2,5-ジオクソ-1-ピロリジニル)オキシ]-6-オクソヘキシル]-1,3-ジヒドロ-3,3-ジメチル-5-サルフォ-2水素-インドル-2-イリデン]-1-プロベニル]-1-エチル-3,3-ジメチル-5-サルフォ、インナー塩、の構造を有する染料である。Cy5は、3H-Indolium、2-[5-[1-[6-[(2,5-ジオクソ-1-ピロリジニル)オキシ]-6-オクソヘキシル]-1,3-ジヒドロ-3,3-ジメチル-5-サルフォ-2水素-インドル-2-イリデン]-1,3-ペンタジエニル]-1-エチル-3,3-ジメチル-5-サルフォ、インナー塩の構造を有する染料である。

【0019】これらの有機染料化合物のうち、特にサフラニン、チオフラビンそれぞれ単独で、或いは双方を併せて使用することが、より一層好ましい。このサフラニン、チオフラビンは、nmオーダーの突部に吸着しやすく、表面のレベリング性を助ける働きに優れているためである。

【0020】本発明に係る硫酸銅めっき液を用いて電解

めっきを行う場合は、カソード電流密度が0.05～3.00 A/dm²の範囲でめっき処理を行うことが好ましい。この範囲のカソード電流密度であれば、サブμmレベルの間隙内部を完全に銅めっきで埋め込むことが可能となる。このカソード電流密度が0.05 A/dm²未満であると、間隙内部とそれ以外の部分での電着速度がほぼ同時に進行ようになるため、銅めっきで埋め込まれる間隙内部に空隙(ボイド)を生じやすくなり、3.00 A/dm²を越えると水素が発生し、電流効率及びめっき電着性が悪くなるからである。

【0021】さらに、本発明に係る硫酸銅めっき液を用いて電解めっきを行う場合は、めっき処理によって消費される高分子活性剤、硫黄系飽和有機化合物、有機染料化合物について、消費される量を考慮して適宜添加することが好ましい。本発明の硫酸銅めっき液では、高分子活性剤、硫黄系飽和有機化合物、有機染料化合物の各添加剤が請求項1に記載する所定濃度範囲で存在している状態において、極小間隙の内部を銅めっきで埋め込むことができ、その埋め込み状態としても空隙(ボイド)などの欠陥を生じないものとなるからである。そのため、本発明の硫酸銅めっき液中の各添加剤濃度が、めっき処理中にであっても所定濃度範囲内となるように、消費される量を考慮して適宜添加するようにすれば、均一性の高い銅めっき処理を長期持続させることができるものとなる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を表1～4に示す実施例により具体的に説明する。表1～4には、各実施例のめっき液組成とその評価結果を示している。

【0023】

【表1】

	A	B	C	D	sat.	thio.	D-767 No
実施例1-1	0.92	0.06	0.4	8.4	0.4	4	10
実施例1-2	—	0.06	0.4	8.4	0.4	4	9
実施例1-3	0.92	—	0.4	8.4	0.4	4	10
実施例1-4	0.92	0.06	—	8.4	0.4	4	11
実施例1-5	0.92	0.06	0.4	8.4	—	4	10
実施例1-6	0.92	0.06	0.4	8.4	0.4	—	10
実施例1-7	4.80	0.06	0.4	8.4	0.4	4	なし
実施例1-8	0.92	0.30	0.4	8.4	0.4	4	10
実施例1-9	0.92	0.06	2.0	8.4	0.4	4	8
実施例1-10	0.92	0.06	0.4	8.4	2.0	4	8(9)
実施例1-11	0.92	0.06	0.4	8.4	0.4	20	8

【0024】

【表2】

	A	B	C	D	sat.	thio.	D-767 No
実施例2-1	0.20	0.056	0.4	4.2	0.4	4	9
実施例2-2	—	0.056	0.4	4.2	0.4	4	11
実施例2-3	0.20	—	0.4	4.2	0.4	4	4
実施例2-4	0.20	0.056	—	4.2	0.4	4	10
実施例2-5	0.20	0.056	0.4	4.2	—	4	8
実施例2-6	1.00	0.056	0.4	4.2	0.4	4	10
実施例2-7	0.20	0.280	0.4	4.2	0.4	4	7
実施例2-8	0.20	0.056	2.0	4.2	0.4	4	8
実施例2-9	0.20	0.056	0.4	4.2	2.0	4	8
実施例2-10	0.20	0.056	0.4	4.2	0.4	20	7

【0025】

【表3】

	A	B	C	D	saf.	thio.	ピース位置No
実施例3-1	—	1.0	—	4.2	0.4	4	11
実施例3-2	—	1.0	—	4.2	—	4	10
実施例3-3	—	1.0	—	4.2	0.4	—	9
実施例3-4	—	5.0	—	4.2	0.4	4	11
実施例3-5	—	1.0	—	4.2	2.0	4	9
実施例3-6	—	1.0	—	4.2	0.4	20	4
実施例3-7	—	20.0	—	4.2	0.4	4	10
実施例3-8	—	1.0	—	4.2	8.0	4	1
実施例3-9	—	1.0	—	4.2	0.4	80	5

【0026】

【表4】

	A	B	C	D	saf.	thio.	ピース位置No
実施例4-1	1.0	—	—	4.2	0.4	4	11
実施例4-2	1.0	—	—	4.2	—	4	9 (10)
実施例4-3	1.0	—	—	4.2	0.4	—	11
実施例4-4	2.0	—	—	4.2	0.4	4	11
実施例4-5	1.0	—	—	4.2	0.8	4	9
実施例4-6	1.0	—	—	4.2	0.4	8	10
実施例4-7	5.0	—	—	4.2	0.4	4	11
実施例4-8	1.0	—	—	4.2	2.0	4	10
実施例4-9	1.0	—	—	4.2	0.4	20	8

【0027】各表中に示す記号は、以下に示すとおりである。

A：重量平均分子量700のPPG（ポリプロピレングリコール）のトリオールタイプの高分子界面活性剤濃度〔g/l〕

B：重量平均分子量2500のPPG（ポリプロピレングリコール）のトリオールタイプの高分子界面活性剤濃度〔g/l〕

C：重量平均分子量20000のPEG（ポリエチレングリコール）の高分子界面活性剤濃度〔g/l〕

D：3，3-ジチオビス-プロパンスルホン酸ナトリウムの濃度〔g/l〕

saf：サフラニン濃度〔mg/l〕

thio：チオフラビン濃度〔mg/l〕

ピース位置No：めっき埋め込み性評価ピースの位置番号であって、完全に間隙が銅で埋められ、均一な銅めっきが処理された位置番号を示す。（）内に示す数字は、実用上問題ないレベルであるが若干均一性に劣る状態の銅めっき処理がなされた評価ピースの位置番号を示す。

【0028】表1～4の各実施例における硫酸銅めっき液の基本組成は、すべて、Cu濃度が28g/l（硫酸銅五水和物により調整）、硫酸濃度が200g/l、塩

素濃度が70mg/lとしたものであり、この基本組成液に表中の各添加剤を加えて、それぞれの実施例の硫酸銅めっき液を作成した。具体的な作成方法としては、基本組成液を作成し、表中に記載する各濃度の高分子活性剤、硫黄系飽和有機化合物、有機染料化合物を含有する添加剤溶液を作成し、この二つの溶液を混合することによって行った。

【0029】めっき処理条件は、液温20℃で、Pt-Ti系の不溶性アノードを用いカソード電流密度2A/dm²のめっき電流を供給して行った。めっき処理を行う被めっき対象物は、めっき埋め込み性評価ピースを用いた。このめっき埋め込み性評価ピースとは、シリコンウェーハ上に約0.1μm（1000Å）の厚さとなるような銅シードが予め物理蒸着されたもので、その被めっき表面には、図1に示してある評価ピース断面概略図のように、間隙幅が異なった11個（位置番号1～11）の溝が形成されたものである。各間隙溝の深さDは0.84μmで、各間隙幅は表5に示すように位置番号が大きくなると順次小さくなるように形成されている。

【0030】

【表5】

位置番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
間隙幅 (μm)	1.65	0.39	0.31	0.27	0.23	0.22	0.20	0.18	0.16	0.15	0.14

【0031】めっき液の評価は、このめっき埋め込み性評価ピースのどの位置の間隙溝までが完全に銅で埋め込められているかを、評価ピース断面をSEM観察することによって行い、その番号を各表の最右欄に示している。

【0032】まず、表1に示す実施例1-1～11について説明する。表1では実施例1-1のめっき液組成を基準とし、実施例1-2～5までは、高分子界面活性剤A、B、C、saf、thioをそれぞれ除いてめっき液を作

成した場合のものを示しており、実施例1-6～11は、上述する各成分を基準液濃度の5倍量となるようにしてめっき液を作成した場合を示している。実施例1-1～6のめっき液では、ピースの位置No. 9（間隙幅0.16μm）の間隙溝まで完全に銅めっきによって埋められていることが確認された。また、実施例1-8～11については、最も悪い場合でも、ピース位置No. 6（0.22μm）の間隙溝まで埋められていることが確認できた。実施例1-7は、銅めっきが全く均一電着

されない結果となったが、後で調べたところ評価ピース自体に欠陥があったため、表中の結果は「なし」としている。

【0033】次に、表2に示す実施例2-1～11について説明する。表2でも実施例2-1のめっき液組成を基準とし、実施例2-2～5までは、高分子界面活性剤A、B、C、safをそれぞれ除いてめっき液を作成した場合のものを示しており、実施例2-6～10は、上述する各成分とthioを基準液濃度の5倍量となるようにしてめっき液を作成した場合を示している。実施例2-1、2、4のめっき液では、評価ピースの位置番号9（間隙幅0.16 μ m）の間隙溝まで完全に銅めっきによって埋められていることが確認された。実施例2-3、5の評価が悪い結果となったのは、評価ピースに欠陥があったためである。そして、実施例2-6～10のめっき液では、実施例2-6以外は若干悪い結果となった。しかしながら、表中（）内で示すように実用上問題ないレベルの銅めっき処理が評価ピースの位置番号7（間隙幅0.20 μ m）の間隙溝まで施されていた。

【0034】表1及び表2に示した結果より、本実施例に係る硫酸銅めっき液は、ある程度の濃度の高分子界面活性剤が含まれている場合の方が、めっき埋め込み性が良好である傾向を示すことが判り、サフラニン（saf）、チオフラビン（thio）の有機染料化合物が過剰に含まれるとめっき埋め込み性が若干悪くなる傾向を示すことが判明した。

【0035】さらに、表3に示す実施例3-1～9について説明する。表3の実施例は高分子界面活性剤Bのみ使用してめっき液を作成して行ったものを示している。表3では実施例3-1のめっき液組成を基準とし、実施例3-2～3までは、saf、thioをそれぞれ除いてめっき液を作成した場合のものを示しており、実施例3-4～6は、高分子界面活性剤B、saf、thioの各成分を基準液濃度の5倍量となるようにしてめっき液を作成した場合を示しており、さらに、実施例3-7～9は、高分子界面活性剤B、saf、thioの各成分を基準液濃度の20倍量となるようにしてめっき液を作成した場合を示している。実施例3-1～4のめっき液では、評価ピースの位置番号9（間隙幅0.16 μ m）の間隙溝まで完全に銅めっきによって埋められていることが確認された。実施例3-5～9の評価が悪い結果となったのは、評価ピースに欠陥があったためである。

【0036】最後に、表4に示す実施例4-1～9について説明する。表4の実施例は高分子界面活性剤Aのみ使用してめっき液を作成して行ったものを示している。表4では実施例4-1のめっき液組成を基準とし、実施例4-2～3までは、saf、thioをそれぞれ除いてめっき液を作成した場合のものを示しており、実施例4-4～6は、高分子界面活性剤A、saf、thioの各成分を基準液濃度の2倍量となるようにしてめっき液を作成した

場合を示しており、さらに、実施例4-7～9は、高分子界面活性剤A、saf、thioの各成分を基準液濃度の5倍量となるようにしてめっき液を作成した場合を示している。実施例4-1～9のめっき液では、評価ピースの位置番号8（間隙幅0.18 μ m）の間隙溝まで完全に銅めっきによって埋められていることが確認された。

【0037】図2～図5には、従来の硫酸銅めっき液と実施例1-1及び4-1のめっき液とで、極小間隙を有するウェーハ試験片に銅めっきを施し、その断面をSEM観察した写真を示している。ウェーハ試験片は、その表面に間隙幅0.14 μ m、深さ1.00 μ m、間隙スペース0.50 μ mの極小間隙を複数有するもので、銅のシード皮膜を予め0.10 μ m施したものを使用した。この従来硫酸銅めっき液は、硫酸銅76g/l、硫酸98g/l、塩素50mg/lの組成のもので、添加剤としては、プリント基板等の処理に用いられる一般的なものを適量添加したものである。図3及び図5は、この従来硫酸銅めっき液で処理した場合の断面写真を示している。そして、従来硫酸銅めっき液によるめっき処理では、均一な電着が可能となるようにカソード電流密度を1A/dm²として行った。図2は実施例1-1のめっき液組成で、図4は実施例4-1のめっき液組成で、それぞれめっき処理をした場合の断面写真を示している。この実施例1-1及び4-1の硫酸銅めっき液で処理する場合では、電流密度を2A/dm²とし、従来硫酸銅めっき液の場合に比較して、2倍の速さでめっき処理を行った。

【0038】図3及び図5の写真に示すように、従来の硫酸銅めっき液では、電流密度小さくしてなるべく均一に銅を電着させようとしても、間隙内部を完全に銅で埋められておらず、空隙が生じていることが確認できた。また、最終的なめっき表面もレベリングは悪く、めっき外観的にも良好なものではなかった。一方、図2及び図4の写真が示すように、本発明に係る硫酸銅めっき液であれば、完全に極小間隙内を銅めっきで埋め込まれており、均一性の非常に高いめっき性状であることが確認された。これによって、本実施例での硫酸銅めっき液であれば、従来のものに比べて、電着速度を早くして行うことも可能であることが確認できた。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の硫酸銅めっき液によると、サブ μ mレベルの間隙を有する被めっき表面に対しても、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるとともに均一性の高い銅めっき処理が可能となり、電着速度を上げてめっき処理することも可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】めっき埋め込み用評価ピースに設けられた間隙溝の断面概略図。

【図2】実施例1-1の硫酸銅めっき液で処理したウェーハ試験片の断面概略図。

一ハ試験片の断面SEM写真

【図3】従来硫酸銅めっき液で処理したウェーハ試験片の断面SEM写真

【図4】実施例1-1の硫酸銅めっき液で処理したウェーハ試験片の断面SEM写真

【図5】従来硫酸銅めっき液で処理したウェーハ試験片の断面SEM写真

【符号の説明】

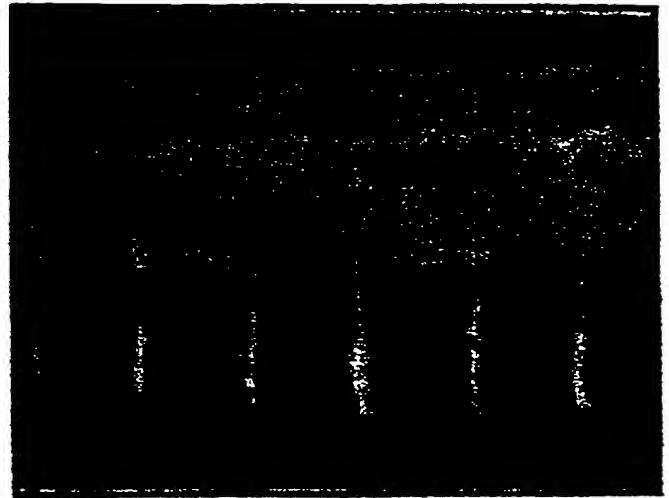
1～11 評価ヒース位置番号

D 間隙深さ

【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

